



TITLE:

重金属塩〔Tl(III), Pb(IV), Pd(II),  
Cu(II)〕を用いる合成化学反応に関  
する研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

植村, 栄

---

CITATION:

植村, 栄. 重金属塩〔Tl(III), Pb(IV), Pd(II), Cu(II)〕を用いる合成化学反応  
に関する研究. 京都大学, 1969, 工学博士

ISSUE DATE:

1969-05-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213143>

RIGHT:

氏 名	植 村 栄
	うえ むら さかえ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 165 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 44 年 5 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 燃 料 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	重 金 属 塩 [Tl(Ⅲ), Pb(Ⅳ), Pd(Ⅱ), Cu(Ⅱ)] を 用 い る 合 成 化 学 反 応 に 関 す る 研 究

論文調査委員 (主 査) 教 授 市 川 克 彦 教 授 武 上 善 信 教 授 多 羅 間 公 雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文はタリウム(Ⅲ), 鉛(Ⅳ), パラジウム(Ⅱ), 銅(Ⅱ)などの重金属塩による不飽和炭化水素の反応を研究した結果をまとめたもので, 序論と3編13章からなっている。

序論は本研究の目的, 得られた結果, 結論を要約したものである。

第Ⅰ編では, 上記重金属塩の存在下でオレフィンと活性メチレン化合物を酸触媒により反応させた結果について記述している。第1章では酢酸タリウムを用い, エチレン, プロピレン, スチレンなどのオレフィンとアセチルアセトン, アセト酢酸エチルなどの活性メチレン化合物の組合わせから各種のジヒドロフラン誘導体を得た反応について記している。この反応の機構は, オレフィンとタリウム塩から生成するオキシタリウム化合物が酸触媒のもとに反応してタリウムを含むアルキル, アラキル基が活性メチレン基に導入され, 脱タリウムをへてジヒドロフランを生成すると考えることによって説明されることを明らかにしている。上記反応における酢酸タリウムのかわりに四酢酸鉛を用いた場合の結果を第2章に, パラジウム塩を用いた場合の結果を第3章に述べ, いずれもタリウム塩の場合と類似の結果が得られ, その反応機構も同様に考えられると結論している。第4章においては, 生成するジヒドロフラン誘導体の異性体分布が金属塩の種類によって変化することをオキシメタル化反応との関連において考察している。

第Ⅱ編においては, タリウム塩およびパラジウム塩によるオレフィン, ケトン, 芳香族化合物などの酸化について研究した結果について記述している。タリウム塩によるオレフィンの酸化については, 本研究にさきだち簡単なオレフィンについての報告がなされていたが, 著者はこの酸化法の適用限界を明らかにするため, 主として酢酸溶媒中で, 低級オレフィン, ジェン, アリル型化合物, ヘテロ原子を含むオレフィン,  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニル化合物など広範囲な試料について研究した結果を第1章に述べている。一般に二重結合炭素のそれぞれにアセトキシ基が導入された1, 2-グリコール誘導体を得ている。共役二重結合の場合にも1, 2-付加の生成物だけが得られ, 1, 4-付加の生成物は得られない。陰性置換基はこの酸化に対する二重結合の反応性を低下させることを見出し, オキシタリウム化を経る反応として理

解されることを指摘している。

第2章は酢酸溶媒中における酢酸タリウムによるケトンの酸化について研究した結果である。この反応では一般にカルボニル基の $\alpha$ 位の炭素にアセトキシ基が導入され、従来から知られている四酢酸鉛による場合と類似の結果を得ているが、次の点で特徴があることを明らかにしている。すなわち、ジアセトキシ化を行なう場合、タリウム塩によれば同じ炭素に2個のアセトキシ基が導入され、従ってケトンから、 $\alpha, \beta$ -ジオンを合成する方法となり得ることを明らかにしている。

第3章においては、塩化パラジウムによるスチレンの酸化反応に及ぼすアニオンならびに二価の銅塩の影響について研究している。酢酸ナトリウムならびに塩化銅の添加が、生成物である $\alpha$ -クロル- $\beta$ -アセトキシエチルベンゼンと $\beta$ -アセトキシスチレンの生成割合を支配することを見出し、オキシパラジウム化合物を中間に考えその機構を論じている。工業的に大規模に実施されているパラジウム塩によるオレフィンの酸化において、析出する金属パラジウムをパラジウム塩に酸化し触媒的に作用させるための銅塩の添加はこの意味で再検討されるべきであるとしている。

第4章では各種のパラジウム塩によるスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレンの酸化と酸化的縮合（たとえばスチレンからジフェニルブタジエンの生成反応）について研究し、パラジウム塩のアニオンの種類が反応生成物の分布の決定に重要であることを始めて明らかにし、その機構について論じている。

第5章においては、硝酸パラジウムとベンゼンを反応させると酢酸フェニルが生成することを見出している。この反応を各種の芳香族化合物に適用し、芳香族側鎖の酸化、核の酸化的縮合反応との関連を研究した結果について述べている。

第6章は第Ⅱ編における第1章から第5章までの総括である。

第Ⅲ編では、第Ⅰ、Ⅱ編の研究に関連して見出した新しい諸反応について述べている。

第1章はタリウム塩触媒による三重結合物のカルボニル化合物への変換反応についての研究結果である。この変換は従来銀塩を触媒として行なわれて来たのであるが、タリウム塩も同様に触媒として使用できることを明らかにしている。

第2章では、塩化銅によるオレフィンの塩素化反応が、温和な条件下で液相で円滑に進行することを見出し、各種のオレフィンについて実験した結果、塩化ビニルモノマーのもっとも新しい製造法であるオキシクロリネーション法にたわり得る方法であることを明らかにしている。

第三章では、上記塩素化法をブタジエンに適用し、酢酸溶液中ではジアセトキシブテンが得られることを見出し、ブタジエンの工業的利用の新分野開拓の道を示している。

## 論文審査の結果の要旨

オレフィンと重金属塩を直接反応させてできる有機金属化合物には、大別していわゆる $\pi$ -錯体と、アルコール、有機酸、水などの溶媒が関与して生成するオキシメタル化合物がある。前者に関する研究は現在非常に数多く行なわれており、その合成化学への応用は石油化学工業上重要な地位をしめている。後者の合成化学的利用については未開拓の分野が多いのであるが、著者はこのオキシメタル化合物の反応から出発

して  $\pi$ -錯体の反応に進み、両者の関係を明らかにすることを目的として研究を行なっている。従来この方向の研究は数少なく、多く重要な新知見を得ている。

タリウム(III)塩、鉛(IV)塩、パラジウム(II)塩の存在下において、酸触媒によりオレフィン類が活性メチレン化合物と反応してジヒドロフラン誘導体を生成する特異な反応を見出し、この反応が、オレフィンから生成するオキシメタル化物を中間体とする反応であることを第I編で明らかにしてしている。この事実は上記金属塩のオキシメタル化物の縮合反応が可能であることを始めて明らかにしたものである。

第II編は酸化反応に関する研究であり、最初に上記重金属塩によるオレフィン類の酸化がオキシメタル化を経て反応として理解できることを明らかにしている。タリウム塩によるオレフィンの酸化に関しては従来断片的な研究がなされていたが、著者は広範囲な試料について研究を行ない、その適用限界を明らかにしている。さらに、ケトンの  $\alpha$ -酸化にタリウム塩が使用できることを示し、従来の四酢酸鉛法との比較検討を行なっている。また、パラジウム塩によるスチレンの酸化について研究し、その生成物の分布が銅塩その他の添加物によって支配される事実を見出し、 $\pi$ -錯体からオキシメタル化物への変換、オキシメタル化物における炭素—金属結合開裂における銅塩の役割などを明らかにしているが、有機金属錯体の反応を考える上に重要な結論といえることができる。パラジウム塩による芳香族化合物の酸化、酸化的縮合の反応に関しては他にも相当数の類似の研究があるが、著者はパラジウム塩のアニオン核アセトキシ化、側鎖の酸化、酸化的カップリングなどの方向を決定するもっとも大きな因子であることを見出しているのは重要な結論である。

これらの研究の過程において得た知見を基礎として、タリウム塩が三重結合化合物をカルボニル化合物に変換する触媒となることを見出し、従来工業的に使用されてきた硫酸水銀—硫酸系触媒にかわり得ることを示したことは重要な発明である。また温和な条件における液相反応でオレフィンが塩化銅により円滑に塩素化されることを見出している。塩化ビニルモノマーの製造に最近採用されつつある気相法のオキシクロリネーション法にかわり得る方法として重要であり、また方法を酢酸溶媒中でブタジエンに應用してジアセトキシブテンが一段で容易に製造し得ることを示したことはブタジエンの工業的利用法の新分野を拓くものとして注目される。

以上を要するに、この論文は重金属塩と不飽和化合物の間に生成するオキシメタル化物、 $\pi$ -錯体の反応、ならびに両者の関係について数多くの新しい知見を加えるとともに、重要な新しい反応を見出したものであって、学術上工業上寄与するところが大きい。

よって本論文は工学博士の学位論文としての価値を有するものと認める。